

# 塗膜中における磁性粉の配向に関する理論的考察

宮内信之助\*・藤野直彦\*\*・反町嘉夫\*・津端一郎\*

## Orientation Behavior of Magnetic Particles in Polymeric Material

Shinnosuke MIYAUCHI, Naohiko FUJINO, Yoshio SORIMACHI and Ichiro TSUBATA

This paper demonstrates the relationship between squareness ratio and degree of orientation for magnetic particles, based on the model of vector magnetization. In the model of vector magnetization, a certain error is always included, because saturated magnetic flux density can not be obtained. Thus, the error between the true saturated magnetic flux and the apparent saturated magnetic flux is calculated in connection with the orientation parameter. On the other hand, the relationship between the orientation parameter and degree of orientation is obtained using the relationship between the X ray intensity and the degree of orientation. On the basis of these results, orientation behavior of magnetic particles in polymeric material is discussed and the distributions of magnetic particles are pictured corresponding to squareness ratio.

**Key words :** Magnetic particles/Squareness ratio/Degree of orientation.

### 1. 緒 言

磁性塗膜における針状磁性粉の配向は、多くの場合磁性塗膜の使用目的に直接関係のある磁気的な異方性から求まる角型比(残留磁化/最大磁化)より間接的に評価されている<sup>1)</sup>。一方結晶性粒子の配向を評価する最も一般的なX線回折による直接の方法は、最近まで成功していなかった<sup>2)</sup>。そのため磁気的に測定される角型比とX線回折から求められる配向度との関係は、実験的、理論的に明らかでない。

著者らは、Stoner and Wohlfarthの非可逆、可逆回転磁化モデル<sup>3)</sup>を拡張したVector磁化モデル<sup>4),5)</sup>を基にして、磁性粉粒子の配向分布状態と角型比の関係を理論的に明らかにするとともに、この時定義される配向分布状態に俣野、O. Kratkyら<sup>6),7),8),9)</sup>の示すX線結晶学的検討を適応して、配向度と角型比との関係を理論的に解析した。また最近角谷<sup>1)</sup>らは、配向度と角型比との関係を実験的に示したが、著者らが求めた理論的關係と比較検討した。

### 2. 理論および検討

Stoner and Wohlfarth<sup>3)</sup>は、図1に示すモデルをもとに一粒子の磁化挙動について考察している。

いま、磁化容易軸方向  $L$  が  $X$  軸より  $\theta_{AL}$  の角度にあ

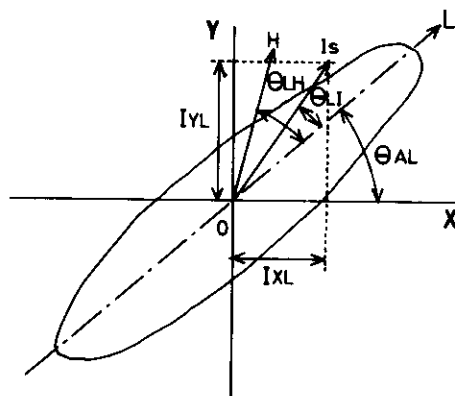


Fig. 1 Model of Stoner and Wohlfarth.

るとき、外部磁界  $H$  をこの磁化容易軸  $L$  に、 $\theta_{LH}$  の角度で印加すると、自発磁化  $I_s$  は磁化容易軸方向  $L$  から、磁気異方性に抗して磁界  $H$  方向に回転を起し、 $\theta_{LI}$  なる平衡安定方向に達する。

このときの1個の針状粒子にかかわる全エネルギー  $E$  は針状粒子の異方性エネルギー<sup>4)</sup>と印加磁界による静磁エネルギーのみを考慮すれば、

$$E = -Ku \cos^2 \theta_{LI} - I_s H \cos(\theta_{LH} - \theta_{LI}) \quad (1)$$

で与えられる。ただし  $Ku$  は1軸異方性定数である。

$I_s$  のつりあい方向は、エネルギー極小の条件

原稿受付：昭和61年3月28日

\* 長岡技術科学大学電気系

\*\* 三菱電機粉体材料研

研究報告第8号(1986)

$$\partial E / \partial \theta_{LI} = Ku \sin 2\theta_{LI} - I_s H \sin(\theta_{LH} - \theta_{LI}) \quad (2)$$

から決定でき、つりあい安定であるためには

$$\partial^2 E / \partial \theta_{LI}^2 > 0 \quad (3)$$

でなければならない。一方不安定なつりあいのときは、

$$\partial^2 E / \partial \theta_{LI}^2 < 0 \quad (4)$$

である。また  $I_s$  が安定な状態から不安定な状態に移るの

$$\partial^2 E / \partial \theta_{LI}^2 = 0 \quad (5)$$

の場合である。すなわち式(2)を微分して

$$\partial^2 E / \partial \theta_{LI}^2 = 2Ku \cos 2\theta_{LI} + I_s H \cos(\theta_{LH} - \theta_{LI}) = 0 \quad (6)$$

でなければならない。(粒子の一軸異方性からくる特異点問題であり、式(6)は成立する。)

いま、 $P$  を

$$P = I_s H / Ku \quad (7)$$

とおくと、式(2)、式(6)はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \sin 2\theta_{LI} &= P \sin(\theta_{LH} - \theta_{LI}) \\ \cos 2\theta_{LI} &= 1/2 \cdot P \cos(\theta_{LH} - \theta_{LI}) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

となる。次に上式の関係を用いて  $\sin 2\theta_{LH}$  で解くと

$$\sin 2\theta_{LH} = -1/P^2 \{(4 - P^2)/3\}^{3/2} \quad (9)$$

となる<sup>5,11)</sup>。以上の関係から

$$|\theta_{LH}| \leq \pi/2 \quad (10)$$

なら可逆回転磁化であり

$$\pi/2 < |\theta_{LH}| < 3\pi/2 \quad (11)$$

なら可逆、非可逆回転磁化の判別を要し、式(4)、

および式(9)の関係から、

$$f(\theta_{LH}, P) \leq -\sin 2\theta_{LH} - 1/P^2 \{(4 - P^2)/3\}^{3/2} \quad (12)$$

なら可逆回転磁化となり

$$f(\theta_{LH}, P) > -\sin 2\theta_{LH} - 1/P^2 \{(4 - P^2)/3\}^{3/2} \quad (13)$$

なら非可逆回転磁化がおこり、磁化容易軸が 180° 反転する。

またエネルギー最小条件を満たす自発磁化  $I_s$  の平衡安定方向  $\theta_{LI}$  は、式(2)、式(3)から求まる。ここで  $\theta_{LI}$  は自発磁化ベクトル  $I_s$  と磁化容易軸のなす角度である。

しかし、磁性塗膜は一軸異方性単磁区針状粒子の集合

体であるため、Vector 磁化モデルを用いて集合体として取り扱う必要がある。この取り扱いについては鈴木<sup>4,9)</sup>らが詳細に検討しているが、著者らもこれに従って検討を試みた。

Vector 磁化モデルには以下に示す仮定を適用した。

a, 針状粒子群の磁化容易軸方向は、ある確率分布  $Pr$  に従う。

b, 針状粒子は任意の位置に等確率で分散している。

c, 各磁性粒子の形状、大きさ、自発磁化の大きさ一軸異方性定数は等しい。

d, 各針状粒子相互間の磁気的相互作用は無視できる。

e, 自発磁化の大きさは常に一定である。

f, 各針状粒子にかかる有効磁界の強さは同じである。

g, 基軸  $X$  に対して (図 2 参照) 角度を  $N$  等分した時、 $L$  番目の角度  $\theta_{AL} = 360/N \times L$  と  $L+1$  番目の角度  $\theta_{A(L+1)} = 360/N \times (L+1)$  の間に存在する針状粒子の磁化容易軸方向は、全て  $\theta_{AL}$  として取り扱える。

h, 各針状粒子の取りうる方向は、面内方向のみであり、面外方向はとり得ない。

i,  $P$  は式(7)に従う。

これより  $\theta_{AL}$  と  $\theta_{A(L+1)}$  間に磁化容易軸をもつ粒子に磁界  $H$  を印加したときの自発磁化  $I_s$  の  $X, Y$  成分は計算でき、それぞれ

$$\left. \begin{aligned} I_{XL} &= I_s \cos(\theta_{AL} + \theta_{LI}) \\ I_{YL} &= I_s \sin(\theta_{AL} + \theta_{LI}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

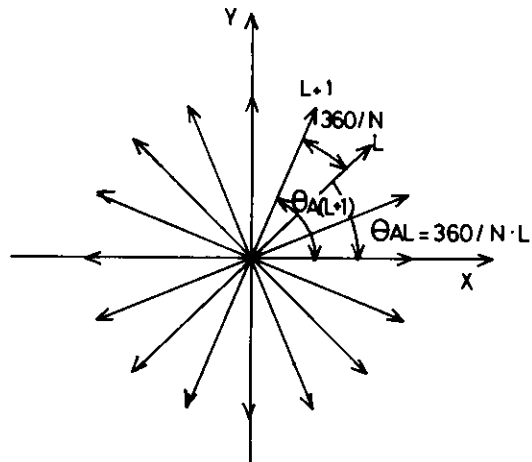
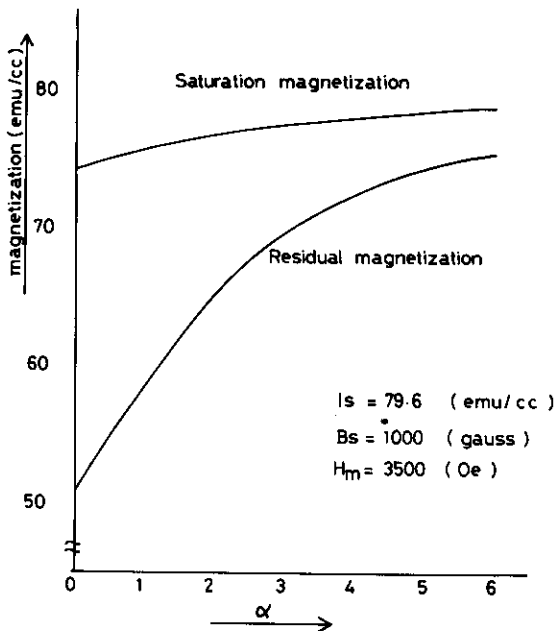


Fig. 2 Model of vector magnetization.

Fig. 3 Theoretical relation between  $\alpha$  and magnetization.

で与えられる。またこの範囲に存在する粒子の存在確率  $P_r(L)^{(4)(5)}$  が

$$P_r(L) = A \exp(\alpha \cos^2 \theta_{AL}) \quad (15)$$

で近似的に与えられるとすると、針状粒子全体の単位磁化は、それぞれ

$$\left. \begin{aligned} I_x &= \sum_{L=1}^N P_r(L) I_s \cos(\theta_{AL} + \theta_{LI}) \\ I_y &= \sum_{L=1}^N P_r(L) I_s \sin(\theta_{AL} + \theta_{LI}) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

で与えられる。ただし

$$\sum_{L=1}^N P_r(L) = 1 \quad (17)$$

であり、 $\alpha$  軸は配向パラメータで関数自身の形状を左右する定数である。また、 $A$  は規格化定数で式(17)を満たすように決定される。すなわち

$$A = 1 / \sum_{L=1}^N \exp(\alpha \cos^2 \theta_{AL}) \quad (18)$$

から求める。

以上の関係から飽和磁化  $I_s$  と飽和磁化  $I_s$  に達したとみなされる最大印加磁界の強さ  $H_m$  と配向パラメータ  $\alpha$  を与えると、 $I-H$  ヒステリシス曲線を得ることができる。図3はこのようにして求められる  $I-H$  曲線のも

つ、各配向パラメータ  $\alpha$  に対する飽和磁化と残留磁化の解析結果を示した図である。図から  $\alpha$  の増加に伴って飽和磁化  $I_{ss}$  および残留磁化  $I_r$  が増加することがわかる。しかし、飽和磁化  $I_{ss}$  は  $I_s$  に一致しなければならない。(印加磁界  $H_m$  において磁化は  $I_s$  であるとデータで与えている。)すなわちこのことは、ベクトル磁化モデルを用いて求めた  $I-H$  曲線は配向パラメータ  $\alpha$  が比較的小さいとき、かなりの誤差を含むことを意味する。この原因は式(14)において

$$\left. \begin{aligned} \cos(\theta_{AL} + \theta_{LI}) &\leq 1 \\ \sin(\theta_{AL} + \theta_{LI}) &\leq 1 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

であることから、有限の  $\alpha$  に対しては

$$\left. \begin{aligned} I_x &< I_s \\ I_y &< I_s \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

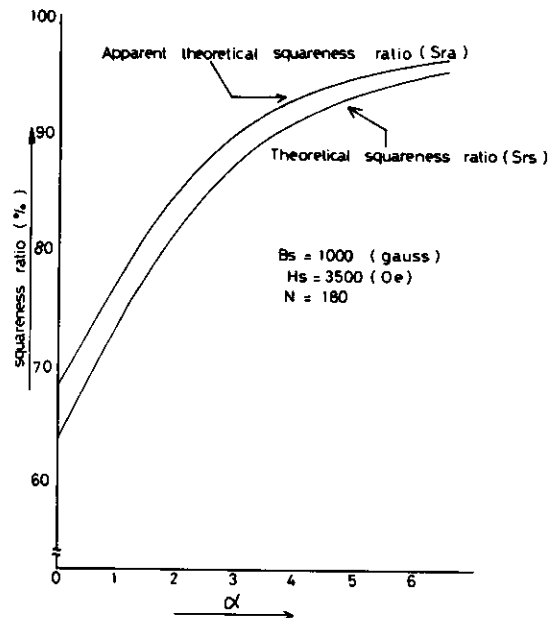
となり、 $I-H$  曲線が決して飽和磁化に達しないことに起因している。そこで著者らはベクトル磁化モデルより求まる  $I-H$  曲線に含まれる誤差  $E_r$  を

$$0 \leq E_r \leq (1 - I_{ss}/I_s) \times 100[\%] \quad (21)$$

と定義した。これより  $\alpha$  が0の時(無配向状態)  $I-H$  曲線は、最大6.6(%)の誤差を含み、 $\alpha$  が2.6の時最大3.2(%)の誤差を含むことがわかった。

$$S_{ra} = I_r / I_{ss} \quad (22)$$

はみかけの角型比であり、理論的角型比  $S_{rs}$  は

Fig. 4 Theoretical curve between  $\alpha$  and the squareness ratio.

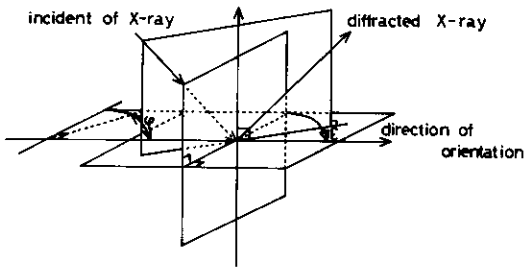


Fig. 5 Diffraction of x ray.

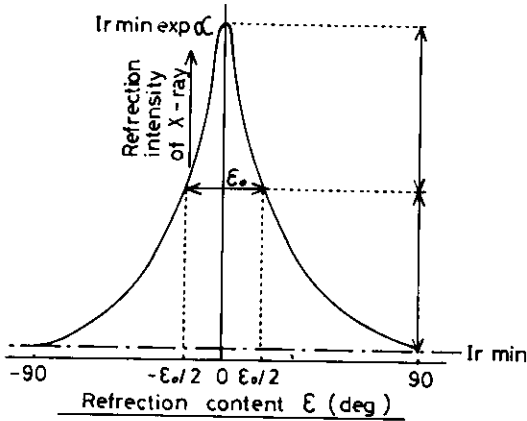
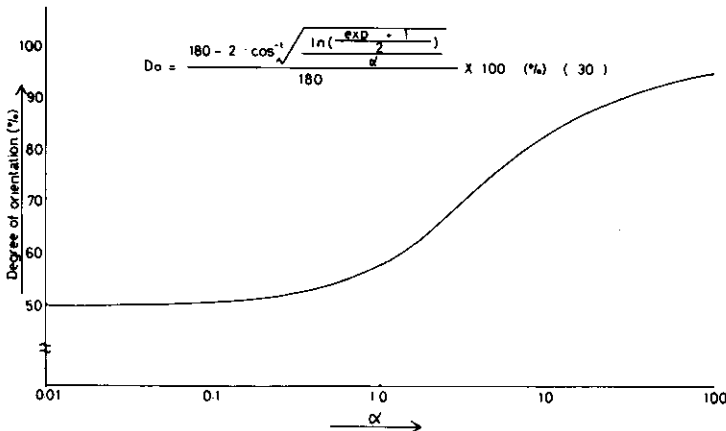


Fig. 6 Distribution curve of intensity.

$$S_r = I_r / I_s \quad (23)$$

で定義できる。

図4は、各 $\alpha$ に対する $S_{ra}$ 、 $S_r$ の関係を示した図である。これより、 $\alpha$ が0の時(無配向時)、理論的角型比は63.6 [%]であり、実験から得られる無配向時の角型比が64 [%]前後であることから、一応の成功を得ている。

Fig. 7 Theoretical relation between  $\alpha$  and degree of orientation.

実験で得た最も配向の進んでいると考えられる磁性塗膜の角型比が85.6 [%]<sup>12,13)</sup>であることから配向パラメータ $\alpha$ は2.6程度であると予測できる。

次に $\alpha$ と配向度 $D_o$ の関係を著者らは、検討した。

微小な結晶が無数にある粉末試料に単色X線を入射させ垂直方向に平面フィルムを置くと、一様な黒さのデバイシェラー環が得られる。今、粉末の微結晶の方向に制限が加わると(粒子に配向が加わると)デバイ・シェラー環に沿った一部に弧状図形が現われる。このデバイ環に沿ったX線強度分布を調べると配向度を求めることができる。

X線強度と配向度との関係を扱ったものの中では、俣野の研究<sup>6),7),8)</sup>が一般的である。そこで著者らは、式(19)が

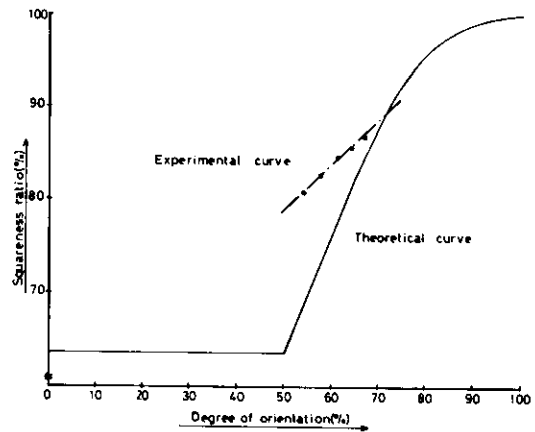


Fig. 8 Relation between squareness ratio and degree of orientation.

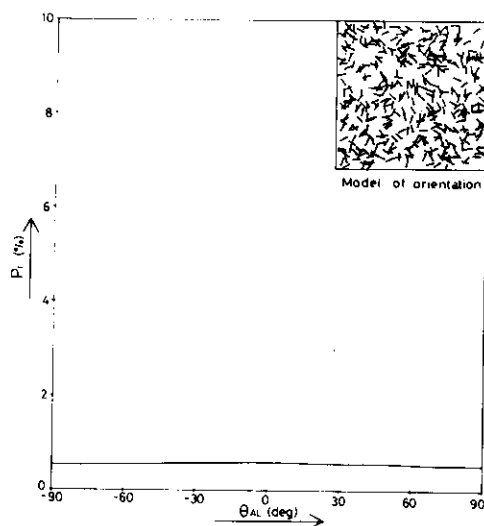


Fig. 9 Direction probability and model of orientation  
ALPHA=0.1, N=180, A=5.28E-03  
Degree of orientation=50.75, Squareness ratio=63.6

一種のガウス分布であることから、俣野の取り扱いの特殊な場合に相当する Kratky<sup>9)</sup>の方法に従って検討した。

今、赤道上的ある反射に注目すると、そのデバイ環に相当する円周上の強度分布は、針状粒子の分布曲線を  $P_r(\epsilon)$  において (図5参照) Kratky の取り扱いに従うと

$$I_r(\epsilon) = \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} P_r(\epsilon) \cdot \sin \varphi \, d\varphi / \sqrt{\sin^2 \varphi - \sin^2 \epsilon} \quad (24)$$

となる。ここで  $\varphi$  は配向方向に対しての針状粒子のずれを表わす角度であり、 $\epsilon$  は入射線と回折線の形成する面と配向方向とのなす角度である。したがって、角度  $\epsilon$  の相対的な反射強度  $I_r(\epsilon)$  の分布状態から配向度が求まる。今、式(24)より  $P_r(\epsilon)$  は

$$P_r(\epsilon) = A \exp(\alpha \cos^2 \epsilon) \quad (25)$$

で、また式(24)と式(25)より

$$I_r(\epsilon) = I_{r \min} \exp(\alpha \cos^2 \epsilon) \quad (26)$$

と書ける。ここで  $I_{r \min}$  は強度最小のときの値で、定数である。この関係を図6に示す。 $\epsilon$  が  $0^\circ$  の時  $I_r$  は最大値になり、 $\epsilon$  が  $90^\circ$  の時最小値を示す。これより半値幅を求めると、半値幅の定義から

$$\{I_{r \min} \exp(\alpha \cos^2 0) + I_{r \min} \exp(\alpha \cos^2 90)\} / 2 = I_{r \min} \exp\{\alpha \cos^2(\epsilon_0/2)\} \quad (27)$$

$$\exp(\alpha + 1)/2 = \exp\{\alpha \cos^2(\epsilon_0/2)\} \quad (27')$$

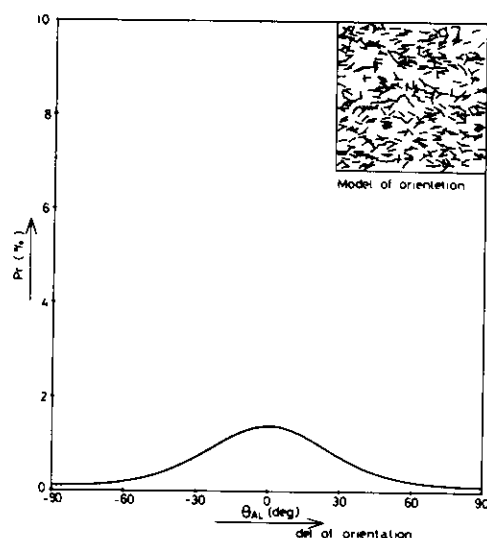


Fig. 10 Direction probability and model of orientation  
ALPHA=2.6, N=180, A=1.03E-03  
Degree of orientation=67.0, Squareness ratio=85.8

を得る。ただし  $\epsilon_0$  は半値幅である。これを变形して

$$\ln\{\exp(\alpha + 1)/2\} = \alpha \cos^2(\epsilon_0/2) \quad (28)$$

$$\epsilon_0 = 2 \cos^{-1} \sqrt{\ln\{\exp(\alpha + 1)/2\} / \alpha} \quad (29)$$

を得る。これより回折の配向度  $D_0$  は

$$D_0 = (180 - \epsilon_0) / 180 \cdot 100 \quad (30)$$

$$= [180 - 2 \cdot \cos^{-1} \sqrt{\ln\{\exp(\alpha + 1)/2\} / \alpha}] / 180 \times 100 [\%] \quad (30')$$

と定義される。これより配向パラメータ  $\alpha$  と配向度の関係は、明らかとなり、配向パラメータ  $\alpha$  が0の時、理論的配向度  $D_0$  は0 [%] であり、 $\alpha$  が無限大の時、 $D_0$  は100 [%] となる。図7に配向パラメータ  $\alpha$  と理論的配向度の関係を示す。

図8は理論的配向度と理論的角型比の関係および角谷らの示した実験的配向度と角型比の関係を示した図である。図中の理論曲線から配向度が約50 [%] に達するまで理論的角型比は変化せず、50 [%] を超えると同時に直線的に急増加することがわかる。このことは最も配向の進んだ磁性塗膜の角型比が86 [%]<sup>12,13)</sup>前後であること、ならびに低配向状態では配向度測定が困難であることを考慮すると、角谷らが実験的に見つけた配向度と角型比の間に存在する直線的増加関係を理論的に示したことになる。

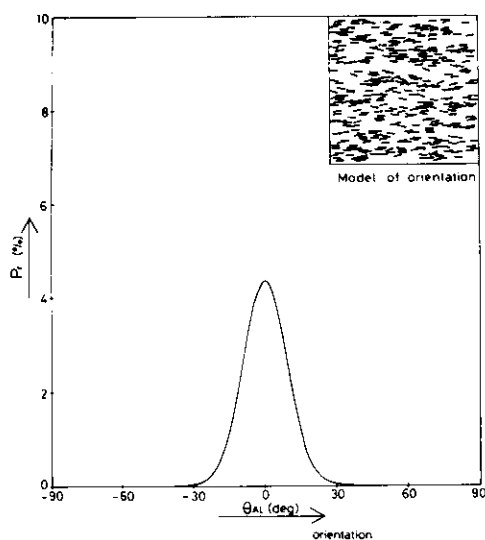


Fig. 11 Direction probability and model of orientation  
 $\text{ALPHA}=20$ ,  $N=180$ ,  $A=8.95\text{E-}11$   
 Degree of orientation=88.0, Squareness ratio=98.7

一方理論曲線と実験値が一致しなかった要因は、実際の磁性塗膜がベクトル磁化モデルで仮定した

b. 針状粒子は任意の位置に等確率で分散している。

d. 各針状粒子相互間の磁氣的相互作用は無視できる。

を満足しにくいこと、単結晶による平行な単色ビーム回折において、モザイク構造として知られる一種の結晶欠陥のため、反射ビームの強度が理想的完全結晶に対して理論的に計算された値より大きく出る<sup>14)</sup>。そのため、実測値は理論値より大きく出て誤差を含み、また、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 針状粒子の配向度を決めるのに X 線を用いる方法は、難しく、特に低配向試料ではバックグラウンドの上昇やノイズの影響があり誤差を含むこと等が起因していると思われる。

次に式(15)を用い、磁性塗膜中の 1 個の針状粒子が一度毎ごとに方向確率図、および任意の位置に存在する配向針状粒子の分布モデル図を示す。

図 9 は配向パラメータ  $\alpha:0.1$ 、配向度  $D_o:50.75$  [%]、角型比  $S_{rs}:63.6$  [%] に対する図であり、粒子がランダムであることがわかる。

図 10 は  $\alpha:2.6$ 、 $D_o:67$  [%]、 $S_{rs}:85.8$  [%] に対する図で、X 軸方向に配向が進んでいることがわかる。(現在、実現できる磁場配向処理磁性塗膜中の針状粒子配向分布状態は、この程度であると思われる。)

図 11 は  $\alpha:20.0$ 、 $D_o:88$  [%]、 $S_{rs}:98.7$  [%] に対する理想配向図である。

### 3. 結 論

磁性塗膜における針状磁性粉の配向度と角型比の関係を明らかにする目的で、理論解析について検討を行なった。得られた結論を以下に示す。

- (1) 式(2)を用いることで Vector 磁化モデルより解析される I-H ヒステリシス曲線のもつ誤差を評価することができる。
- (2) 式(3)から理論的に角型比は計算できる。
- (3) 無配向時の理論的角型比は、実験から測定される角型比とほぼ等しい値になった。
- (4) 実験で得られる高配向磁性塗膜(角型比:85.8(%))の理論的配向度は 67(%), 配向パラメータは 2.6 程度であった。
- (5) 式(30)から理論的に配向度は計算できる。
- (6) 実験的に配向度と角型比の間に見出される直線関係を理論的に解明した。
- (7) 理論では、配向度 0 [%] から 50 [%] までの間は無配向状態である。
- (8) 現在得られている最も高配向を有する磁性塗膜のもつ針状粒子の分布は、図 10 に示すような形をとっていると思われる。

### 参 考 文 献

- 1) 角谷賢二, 中前勝彦, 渡谷誠治, 端山丈忠, 松本恒隆, 高分子論文集, **37**, 49 (1980)
- 2) T. Namikawa, S. Tochiara, M. Satou, Y. Hoshino, IEEE Transactions on Magnetics, **Mag 9**, 3, 188 (1973)
- 3) E.C. Stoner, Phil. Trans. Roy. Soc., **A-240**, 599 (1948)
- 4) 鈴木健二, 早稲田大学審査博士学位論文 (1976)
- 5) 木村欣範, 愛知工業大学大学院修士論文 (1977)
- 6) 俣野, 工化誌, **39**, 974 (1936)
- 7) Matano, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **21**, 4 (1939)
- 8) 俣野, X 線, **3**, 154 (1942)
- 9) O. Kratky, Kolloid Zeit., **164**, (1933)
- 10) 例えば大田恵造, 磁気工学の基礎, p.218, p.288 参照, 共立全書
- 11) 例えば近田角聡, 強磁性体の物理, p.203 参照, 裳華房
- 12) 藤野直彦, 長岡技術科学大学大学院修士論文 (1984)
- 13) K. Handa, A.H. Morrish, IEEE transactions Magnetics, **Mag 12**, 767 (1976)
- 14) 松村源太郎訳, カリティ X 線回折要論, p.95, p.126 参照